# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant:

Michinori IKEZOE

Title:

SEALED NICKEL-METAL HYDRIDE STORAGE CELLS AND

HYBRID ELECTRIC VEHICLE HAVING THE STORAGE

**CELLS** 

Appl. No.:

Unassigned

Filing Date:

March 2, 2004

Examiner:

Unassigned

Art Unit:

Unassigned

# **CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents PO Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

• JAPAN Patent Application No. 2003-063056 filed 03/10/2003.

Respectfully submitted,

Date March 2, 2004

By Rh Chula

FOLEY & LARDNER LLP

Customer Number: 22428

Telephone:

(202) 672-5414

Facsimile:

(202) 672-5399

Richard L. Schwaab Attorney for Applicant Registration No. 25,479



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 3月10日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2003-063056

[ST. 10/C]:

[JP2003-063056]

出 願 Applicant(s):

日産自動車株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年11月17日







【書類名】

特許願

【整理番号】

NM02-02162

【提出日】

平成15年 3月10日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01M 10/30

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会

社内

【氏名】

池添 通則

【特許出願人】

【識別番号】

000003997

【氏名又は名称】

日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】

100099900

【弁理士】

【氏名又は名称】

西出 眞吾

【代理人】

【識別番号】

100097180

【弁理士】

【氏名又は名称】

前田 均

【選任した代理人】

【識別番号】

100111419

【弁理士】

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

【選任した代理人】

【識別番号】

100117927

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 美樹



# 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043339

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

9810041

【プルーフの要否】

要



【書類名】

明細書

【発明の名称】

密閉型ニッケル水素二次電池及びそれを備えたハイブリッ

ド電気自動車

【特許請求の範囲】

# 【請求項1】

正極活物質としてニッケルを含む正極と、

負極活物質として水素吸蔵合金を含み、前記正極が充電を終えた際に未充電状態にある予め設けられた過剰容量分である充電リザーブ、及び、前記正極が放電を終えた際に充電状態にある予め設けられた過剰容量分である放電リザーブを持ち、前記正極の理論容量より大きな容量を有する負極と、

前記正極と前記負極との間に挟まれたセパレータとを備え、

前記セパレータを挟んだ状態の前記正極及び前記負極が電解質に浸潤して密閉された密閉型ニッケル水素二次電池であって、

前記負極において、前記充電リザーブの容量と前記放電リザーブの容量との関係が、1:0~0.5の関係である密閉型ニッケル水素二次電池。

# 【請求項2】

請求項1記載の密閉型ニッケル水素二次電池を複数備えたハイブリッド電気自動車。

# 【請求項3】

前記密閉型ニッケル水素電池に電力を供給する発電機と、

前記発電機を駆動させる内燃機関と

前記発電機及び前記内燃機関を制御する制御手段と、

前記密閉型ニッケル水素二次電池の充電状態を検出する充電状態検出手段とを 備え、

前記充電状態検出手段により検出された前記複数の密閉型ニッケル水素二次電池の平均の充電状態値が常時55%以上となるように、前記制御手段が前記内燃 機関及び前記発電機を制御する請求項2記載のハイブリッド電気自動車。

### 【請求項4】

前記密閉型ニッケル水素電池に電力を供給する発電機と、



前記発電機を駆動させる内燃機関と

前記発電機及び前記内燃機関を制御する制御手段と、

前記密閉型ニッケル水素二次電池の電圧を検出する電圧検出手段とを備え、

前記電圧検出手段により検出された前記各密閉型ニッケル水素二次電池の電圧 値が常時1.15 [V] 以上となるように、前記制御手段が前記内燃機関及び前 記発電機を制御する請求項2又は3記載のハイブリッド電気自動車。

# 【請求項5】

初期充電時において、前記複数の密閉型ニッケル水素電池が、実質的に均一に 過充電となるように均等充電されている請求項2~4の何れかに記載のハイブリッド電気自動車。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

### 【技術分野】

本発明は、密閉型ニッケル水素二次電池及びそれを備えたハイブリッド電気自動車に関する。

[0002]

### 【背景技術】

ニッケルを正極に含み、水素吸蔵合金を負極に含む密閉型ニッケル水素二次電池に関して、電池内圧の増加を回避しつつ電池の体格、重量、費用を低減するために、充電時において、正極の理論容量より所定の余裕容量分だけ電池充電量を小さくしたものが知られている(例えば、特許文献 1 参照)。

[0003]

しかしながら、このようなニッケル水素二次電池においては、正極の電池充電量を定格容量より少なくし、十分な電池容量を使用しているものではないため、電池のコスト及びエネルギー密度において改善の余地があった。

[0004]

### 【特許文献1】

特開平9-204931号公報

[0005]



# 【発明の開示】

本発明は、低コストで高エネルギー密度を確保することが可能な密閉型ニッケル水素二次電池を提供することを目的とする。

# [0006]

上記目的を達成するために、本発明によれば、正極活物質としてニッケルを含む正極と、負極活物質として水素吸蔵合金を含み、前記正極が充電を終えた際に未充電状態にある予め設けられた過剰容量分である充電リザーブ、及び、前記正極が放電を終えた際に充電状態にある予め設けられた過剰容量分である放電リザーブを持ち、前記正極の理論容量より大きな容量を有する負極と、前記正極と前記負極との間に挟まれたセパレータとを備え、前記セパレータを挟んだ状態の前記正極及び前記負極が電解質に浸潤して密閉された密閉型ニッケル水素二次電池であって、前記負極において、前記充電リザーブの容量と前記放電リザーブの容量との関係が、1:0~0.5の関係である密閉型ニッケル水素二次電池が提供される。

# [0007]

充電リザーブと放電リザーブとを持ち、正極より大きな容量を有する負極を備えた、いわゆる正極規制型の密閉型ニッケル水素二次電池の満充電の検出は、一般的に電圧値や温度上昇率によって検出される。しかしながら、電圧値による満充電の検出では、満充電後において電圧低下したり或いは一定となったりして、電圧特性が不安定となって正確に検出することが出来ず、過充電に至る場合が多い。また、温度上昇率による満充電の検出では、周囲の温度等により電池の温度上昇率を正確に検出することが困難であり、過充電に至る場合が多い。

### [0008]

これに対し、ニッケル水素二次電池の放電の検出は、一般的に電圧値により検出されるが、電圧の変化は放電容量に対して一義的に定まるので、電圧値の検出により比較的正確に放電を検出することができ、過放電に至る場合は非常に少ない。

### [0009]

従って、過放電の発生頻度は、過充電の発生頻度より極めて少ないと考えられ



る。特に、例えばハイブリッド電気自動車等にニッケル水素二次電池を用いる場合には、充放電制御によりニッケル水素電池が充電される確率を高くするような制御が可能である。

# [0010]

本発明では、このようなニッケル水素二次電池において満充電の検出より放電の検出が容易であることに鑑み、予め設けられた放電リザーブの容量を小さく設定することにより、水素吸蔵合金の使用量を低減することが出来、当該電池のコストが低減すると共に、全体の重量が減少し、高エネルギー密度が実現される。

### $[0\ 0\ 1\ 1]$

また、上記の放電リザーブの容量の縮小に伴って、充電リザーブに大きな容量 を確保することができるので、満充電の正確な検出の困難性により生じる過充電 時の充電リザーブの不足を防止し、電池の性能維持及び長寿命化を図ることが可 能となる。

### [0012]

# 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の実施形態に係る密閉型ニッケル水素二次電池の容量を示す模式図、図2は本発明の実施形態に係る密閉型ニッケル水素二次電池を搭載したハイブリッド電気自動車の構造を示す模式図である。

### [0013]

まず、本発明の実施形態に係るハイブリッド電気自動車10に搭載されるニッケル水素二次電池1について説明する。このニッケル水素二次電池1は、正極活物質としてニッケルを含む正極と、負極活物質として水素吸蔵合金を含み、正極が充電を終えた際に未充電状態にある予め設けられた過剰容量分である充電リザーブCR、及び、正極が放電を終えた際に充電状態にある予め設けられた過剰容量分である放電リザーブDRを持ち、正極の理論容量より大きな容量を備えた負極と、当該正極と負極との間に挟まれたセパレータとを有し、当該セパレータを挟んだ状態の正極及び負極が電解液に浸潤して密閉された、いわゆる正極規制型の密閉型ニッケル水素二次電池である。なお、正極/負極の理論容量とは、正極



/負極中の活物質重量から計算される容量をいう。

### $[0\ 0\ 1\ 4\ ]$

このニッケル水素二次電池1の正極は、正極活物質としてニッケルを含んでいれば特に限定されないが、例えば、水酸化ニッケル75重量%に増粘剤としてメチルセルロース水溶液25重量%を混合してペーストを作製して発泡ニッケル( $550 \, \mathrm{g/m^2}$ )に充填し、 $70 \sim 80 \, \mathrm{CC}$ で乾燥し、ロールプレス後に、スリッタにより $20 \times 50 \, \mathrm{mm}$ に裁断されることにより構成されている。

# [0015]

また、このニッケル水素二次電池1の負極は、負極活物質として水素吸蔵合金を含んでいれば特に限定されないが、例えば、ミッシュメタルを主成分とする水素吸蔵合金を粉砕して100メッシュ以下とした水素吸蔵合金粉末75重量%に増粘剤としてポリビニルアルコール水溶液を25重量%加えて攪拌し、ペーストを作製し、このペーストをニッケルメッキしたパンチングメタルに0.5mmの厚みになるように塗布し、70~80℃で乾燥し、ロールプレスした後、スリッタにより19×49mmに裁断されることにより構成されている。

# [0016]

そして、このニッケル水素二次電池1は、例えば、スルホン処理したポリプロピレン不織布から成るセパレータをそれぞれ間に挟むように、上記の正極を10枚と負極を11枚とを交互に重ね合わせ、例えば、樹脂製の角形電槽に収容し、電解液である6Nの水酸化カリウム水溶液を注入して密封することにより構成されている。

### [0017]

このように構成されるニッケル水素二次電池1は、反応式(1)、(2)に従って反応することにより充電される。なお、以下の反応式において、Mは水素吸蔵合金を示し、MHは水素を吸蔵した水素吸蔵合金を示す。

正極:Ni (OH) 2+OH-→NiOOH+H2O+e- … (1)

負極: M<sub>x-1</sub>+H<sub>2</sub>O+e<sup>-</sup>→MH<sub>x</sub>+OH<sup>-</sup> … (2)

# [0018]

この充電が進行して充電末期になると、反応式(3)のように正極において酸



素ガスが発生するが、反応式(4)に従って、当該酸素ガスが負極の水素吸蔵合金と再結合反応することにより、酸素ガスによる電池内圧の上昇が防止されている。

正極:  $OH^{-} \rightarrow 1/4O_2 + 1/2H_2O + e^{-}$  … (3)

負極:MH<sub>x</sub>+1/4O<sub>2</sub>→MH<sub>x-1</sub>+1/2H<sub>2</sub>O ··· (4)

負極: M<sub>x</sub> + 1 / 2 H<sub>2</sub> → MH<sub>x+1</sub> ··· (5)

### [0019]

これと同時に充電末期において、充電電流の増大に従って、負極の水素吸蔵合金は水素を吸蔵しにくくなっているため、負極の容量を正極の理論容量より大きくし、充電リザーブCRとして、正極の満充電時に未充電状態、即ち水素を吸蔵していない過剰容量分を予め設けて、反応式(5)に示すように、充電リザーブCRの合金と水素とを反応させて、水素の発生を抑止している。このような反応式(2)、(4)及び(5)により、電池1の内部が定常状態となり、当該電池1の密閉が可能となっている。

# [0020]

これに対し、正極の理論容量より大きな容量を有する負極に設けられた放電リザーブDRは、負極の放電効率や劣化速度が正極に対して相対的に劣ることから、正極容量規制を保つために、前記正極が放電を終えた際に充電状態にある予め設けられた過剰容量分である。この放電リザーブDRにより、負極の放電効率やサイクル寿命が正極より劣るのを補償し、このような負極の特性が電池特性に影響を及ぼさないようにしている。なお、上記の反応式(5)に従って水素を吸蔵した負極活物質はその後の通常の充放電サイクルでは使用されず、この放電リザーブの一部として用いられる。

#### [0021]

本発明の本実施形態においては、上述のようにニッケル水素二次電池において 放電の検出が容易であることに鑑み、正極が充電を終えた際に未充電状態にある 予め設けられた過剰容量分である充電リザーブCRの容量 [Ah] と、正極が放 電を終えた際に充電状態にある予め設けられた過剰容量分である放電リザーブDRの容量 [Ah] との関係が、[Ah] との関係となるように設定され



ており、予め設けられる放電リザーブDRの容量を小さく設定している。そして、過放電時に放電リザーブが不足した場合には、上記の反応式(5)に従って過充電時に水素を吸蔵した充電リザーブCRを放電リザーブとして利用して補うような構造となっており、過放電時における放電リザーブの不足を防止し、電池性能の劣化、電池寿命の低下を防止している。

# [0022]

この負極の予め設けられた充電リザーブCRは、上記の負極の形成時において水素吸蔵合金を所望する容量分だけ余分に添加して構成される。これに対し、負極の予め設けられた放電リザーブDRは、電池1内に水酸化ニッケルよりも卑な電位で酸化される二価コバルト等を電池1内に添加して、この物質が初期充電時にニッケル正極よりも優先的に酸化されることを利用して負極にこれに相当する電気量を与え、水素化物を得ることにより構成される。

### [0023]

なお、上記のように作製された密閉型ニッケル水素二次電池1は、図1に示すように、公称容量が7 [Ah]、容量比(負極理論容量 [Ah] /正極理論容量 [Ah])が1.3、リザーブ比(充電リザーブ容量 [Ah] /放電リザーブ容量 [Ah])が10となっている。

### [0024]

このように、密閉型ニッケル水素二次電池において、予め設けられる放電リザーブの容量を小さく設定することにより、負極における高価な水素吸蔵合金の使用量を低減することができ、低コストで高エネルギー密度の電池を得ることが可能となる。

### [0025]

また、上記のように、予め設けられた放電リザーブの容量を小さく設定することにより、従来、放電リザーブとして使用していた電池の容量を占めていた分を 充電リザーブに用いることもできるので、過充電時における充電リザーブの不足 を防止し、電池の性能維持及び長寿命化を図ることが可能となる。

### [0026]

以下に、上記のニッケル水素二次電池1を用いたハイブリッド電気自動車10



について説明する。

# [0027]

このハイブリッド電気自動車(HEV)10は、走行駆動源にエンジンとモータを用い、エンジンとモータを同時に駆動して走行、或いは、エンジンとモータとのいずれか一方を単独で駆動して走行する、いわゆるパラレル・ハイブリッド電気自動車(PHEV)である。

### [0028]

このハイブリッド電気自動車10は、図2に示すように、遊星歯車機構16を介して車輪19を回転駆動させるエンジン11及びモータ12と、インバータ13を介してモータ12に電力を供給するバッテリ17と、エンジン11に連結されて電力を発生させ、コンバータ15を介してバッテリ17の充電を行うジェネレータ14と、これらエンジン11、モータ12、インバータ13、コンバータ15及びジェネレータ14の駆動及び停止等の制御を行うコントローラ18とを備えている。

# [0029]

このハイブリッド電気自動車10のエンジン11としては、ガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の内燃機関を用いることができ、モータ12としては、交流モータを用いる他に、誘導電動機、同期電動機或いは直流電動機等を用いても良い。なお、モータ12に直流電動機を用いた場合には、インバータ13の代わりにDC・DCコンバータが用いられる。

#### [0030]

エンジン11に連結されたジェネレータ14は、3相交流電力を発生する3相交流発電機であり、コンバータ15により3相直流電力が直流電力に変化されてバッテリ17に供給される。なお、ジェネレータ14には直流発電機を用いることも可能であり、その場合にはコンバータ15は不要となる。

### [0031]

ジェネレータ14により充電され、モータ12に電力を供給するバッテリ17は、上記のように作製した密閉型ニッケル水素二次電池1を1セルとして、240セルを電気的に直列接続したものである。このバッテリ17を構成する各ニッ



ケル水素二次電池1には、電圧センサ20が取り付けられており、当該電圧センサ20は、コントローラ18(制御手段)に接続されている。

# [0032]

このコントローラ18は、電圧センサ20により検出された各電池1の端子電圧に基づいて、バッテリ17を構成する電池1の平均の充電状態(SOC:State of Charge)を演算し、この演算された平均のSOC値が55%以上であるか否かの比較を行う。当該比較において、平均SOC値が55%未満である場合には、コントローラ18が、エンジン11とジェネレータ14とを制御して、エンジン11が駆動しジェネレータ14により電力が発電され、コンバータ15を介してバッテリ17が充電される。

# [0033]

このコントローラ18の制御により、バッテリ17を構成する各電池1の平均のSOC値が、常時55%以上になるように制御されている。なお、各電池1のSOC値の演算方法は、上記方法に限定されず、例えば、バッテリ17に温度センサや電流センサ等を取り付けて、検出された各電池1の温度や電流値等に基づいて、SOC値を演算するような方法であっても良い。また、請求項における充電状態検出手段は、本実施形態における電圧センサ20及びコントローラ18とに相当する。

### [0034]

このように、バッテリを構成するニッケル水素二次電池の平均の充電状態を常時55%以上とすることにより、ニッケル水素二次電池が充電される確率を高くなり、過放電を防止することが出来るので、上述のような放電リザーブの容量を小さく設定したニッケル水素二次電池を、ハイブリッド電気自動車のバッテリとして有効に活用できると共に、過放電による電池性能の劣化や電池寿命の低下を抑制することが可能となる。

### [0035]

上記の各電池1の平均の充電状態に基づく制御に加えて、さらに、コントローラ18は、電圧センサ20から検出された各電池10の電圧値を、予め設定されている放電下限電圧値である1.15 [V/セル] 以上であるか否かの比較を各



電池1について行う。当該比較において、いずれかの電池1の電圧値が1.15 [V/セル] 未満である場合には、コントローラ18が、エンジン11とジェネレータ14とを制御する。この制御により、エンジン11が駆動しジェネレータ14により電力が発電され、コンバータ15を介してバッテリ17が充電される。このコントローラ18の制御により、バッテリ17を構成する各電池1が常時1.15 [V/セル] で放電を停止させるように制御されている。

# [0036]

このように、バッテリを構成する全てのニッケル水素二次電池の放電を、常時 1.15 [V/セル] で停止させて、完全放電電圧に対して十分に余裕のある下 限電圧で放電停止させることにより、上述のような放電リザーブの容量を小さく 設定したニッケル水素二次電池を、ハイブリッド電気自動車のバッテリとして有 効に活用できると共に、過放電による電池性能の劣化や電池寿命の低下を抑制す ることが可能となる。

### [0037]

さらに、このハイブリッド電気自動車10に搭載されたバッテリ17は、ユーザへの受け渡し時や工場出荷時等の初期充電時において、バッテリ17を構成する全ての電池1を過充電とした後に、さらに小電流値で所定時間充電を行い、バラツキなく実質的に均一に過充電となるような均等充電が行われている。

#### [0038]

このような初期充電時に過充電による均等充電を行うことにより、バッテリ17が完成してからハイブリッド電気自動車10がユーザに渡るまでの間に、バッテリ17を構成する各電池1の自己放電特性により生じる電池容量のバラツキを解消し、初期段階から電池性能を十分に発揮することが可能となる。

### [0039]

また、このような初期充電時の過充電により、上述のような放電リザーブの容量を縮小させたニッケル水素二次電池の充電リザーブの一部を放電リザーブに変化させておくことが出来るので、過放電時における放電リザーブの不足を予め防止し、電池性能の劣化や電池寿命の低下を抑制することが可能となる。

# [0040]



なお、以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載された ものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、 上記の実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計 変更や均等物をも含む趣旨である。

# 【図面の簡単な説明】

- 【図1】図1は、本発明の実施形態に係る密閉型ニッケル水素二次電池の容量の関係を示す模式図である。
- 【図2】図2は、本発明の実施形態に係る密閉型ニッケル水素二次電池を搭載したハイブリッド電気自動車の構造を示す模式図である。

# 【符号の説明】

- 1…密閉型ニッケル水素二次電池
  - CR…充電リザーブ
  - DR…放電リザーブ
- 10…ハイブリッド電気自動車
  - 11…エンジン
  - 12…モータ
  - 13…インバータ
  - 14…ジェネレータ
  - 15…コンバータ
  - 16…遊星歯車機構
  - 17…バッテリ
  - 18…コントローラ
  - 19…車輪
  - 20…電圧センサ



【書類名】 図面

正極容量:

負極容量:

【図1】

図 1

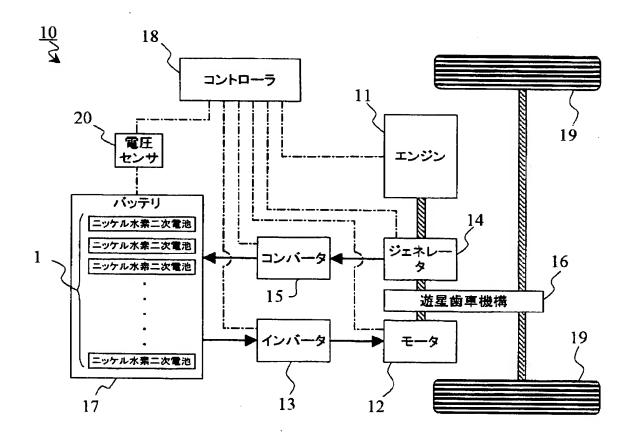
出証特2003-3094689

ĎR



【図2】

# 义 2





# 【書類名】 要約書

# 【要約】

【課題】低コストで高エネルギー密度を確保することが可能な密閉型ニッケル水素二次電池を提供する。

【解決手段】ニッケル水素二次電池1は、正極活物質としてニッケルを含む正極と、負極活物質として水素吸蔵合金を含み、正極が充電を終えた際に未充電状態にある予め設けられた過剰容量分である充電リザーブCR、及び、正極が放電を終えた際に充電状態にある予め設けられた過剰容量分である放電リザーブDRを持ち、正極の理論容量より大きな容量を備えた負極と、当該正極と負極との間に挟まれたセパレータとを有し、当該セパレータを挟んだ状態の正極及び負極が電解液に浸潤して密閉された、いわゆる正極規制型の密閉型ニッケル水素二次電池であり、充電リザーブCRの容量 [Ah] と放電リザーブDRの容量 [Ah] との関係が、1.0:0~0.5の関係となるように設定されている。

【選択図】 図1



# 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-063056

受付番号 50300383283

書類名 特許願

担当官 森吉 美智枝 7577

作成日 平成15年 3月13日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099900

【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル

前田・西出国際特許事務所

【氏名又は名称】 西出 眞吾

【代理人】

申請人

【識別番号】 100097180

【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル

前田・西出国際特許事務所

【氏名又は名称】 前田 均

【選任した代理人】

【識別番号】 100111419

【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル

前田・西出国際特許事務所

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117927

【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル

【氏名又は名称】 佐藤 美樹



# 特願2003-063056

# 出願人履歴情報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名 1990年 8月31日 新規登録 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社